



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 11/02, B41M 2/01</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/46685</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月22日(22.10.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01738</p> <p>(22) 国際出願日 1998年4月16日(16.04.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/99474 1997年4月16日(16.04.97) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 太田 等(OHTA, Hitoshi)[JP/JP] 北村和彦(KITAMURA, Kazuhiko)[JP/JP] 〒392-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: WATER BASE INK SET FOR INK JET RECORDING</p> <p>(54)発明の名称 インクジェット記録用水性インクセット</p> <p>(57) Abstract An ink set comprising black, yellow, magenta, and cyan inks which each comprises a colorant, a water-soluble cationic polymer having primary amino groups in the molecule, and water, wherein the colorant consists of one or more compounds belonging to at least one class selected from the group consisting of anthraquinone class, indigoid class, phthalocyanine class, carbonium class, quinoneimine class, methine class, quinoline class, nitro class, nitroso class, benzoquinone class, naphthoquinone class, naphthalimide class, and perinone class. With this ink set, a full-color image combining satisfactory water resistance with satisfactory light resistance can be realized. A combination of a colorant belonging to any of the above classes with a polyallylamine having highly reactive primary amino groups, when added to ink, realizes an image having satisfactory light resistance while retaining the high water resistance attributable to the addition of polyallylamine. These colorants are not decomposed by the attack of primary amino groups of the polyallylamine and have excellent storage stability.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

(57)要約

ブラックインク、イエローインク、マゼンタインクおよびシアンインクを少なくとも含んでなるインクセットであって、それぞれのインクが、着色剤と、一級アミノ基を分子内に有する水溶性カチオンポリマーと、そして水とを少なくとも含んでなるものであり、かつ前記着色剤として、アントラキノン類、インジゴイド類、フタロシアニン類、カルボニウム類、キノンイミン類、メチン類、キノリン類、ニトロ類、ニトロソ類、ベンゾキノン類、ナフトキノン類、ナフタルイミド類、およびペリノン類からなる群から選択される類のいずれかに分類されるもののみを含んでなるものが開示されている。このインクセットによれば、良好な耐水性と耐光性とをともに備えるフルカラー画像を実現できる。上記の類に分類される着色剤は、高い反応性の一級アミノ基を有するポリアリルアミンと組み合わせ、インクに添加されても、ポリアリルアミンの添加による高い耐水性を維持したまま、良好な耐光性を有する画像を実現する。また、これらの着色剤は、ポリアリルアミンの一級アミノ基の攻撃によっては分解されず、保存安定性にも優れる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	CM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CC	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CF	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

## 明 細 書

## インクジェット記録用水性インクセット

## [発 明 の 背 景]

発 明 の 分 野

本発明は、インクジェット記録方式に好ましく用いられるインクセットに関する。

背 景 技 術

インクジェット記録方式では、従来から、静電吸引方式、空気圧送方式、圧電素子の電気的変形を利用した方式、あるいは加熱発泡時の圧力を利用した方式等によってインク小滴を発生・噴射させ、このインク小滴を記録用紙に付着させて記録を行なっている。また、この記録方式に用いられる水性インクは、種々の染料を水または有機溶剤に溶解または分散させて調製されている。

近年、インクジェット記録では普通紙上の耐水性が求められてきている。良好な画像の耐水を達成する水性インクを得るため、ポリエチレンイミンおよびこの変成品を中心としたポリアミンと染料とを組み合わせるインクに添加することが種々検討されてきている。

例えば、特開昭62-119280号公報および特公平7-91495号公報には、水堅牢性インクジェット組成物として、ヒドロキシエチル化またはヒドロキシプロピル化ポリエチレンイミンと染料成分とからなるインクが記載されている。しかしながら、本発明者らの知る限りでは、ここで用いられているポリマーは、側鎖の約50～95mol%がヒドロキシエチル基またはヒドロキシプロピル基であるため、ヒドロキシエチル化またはヒドロキシプロピル化の程度によっては親水性が大きくなりすぎ、十分な耐水性が達成できないことがあった。

また、特開平 2-255876 号公報、特開平 2-26876 号公報、および特開平 3-188174 号各公報には、分子量 30.0 以上の 1 級アミノ基を有するポリアミンと、アニオン染料と、安定性付与剤と、湿潤剤とを含む組成物が、耐水性水性インキ組成物として記載されている。

また、特開平 7-305011 号公報には、塩基性水溶性高分子、揮発性塩基を対イオンとするアニオン染料、および揮発性塩基を対イオンとする緩衝剤からなる水性インキにおいて、これらの各塩基の解離定数を制御することによって耐水性を付与する技術が記載されている。すなわち、この水性インキは、インク液中ではカチオン高分子の解離を抑制しておき、紙上では揮発性塩基を蒸発させて高分子と染料間の造塩反応を進行させることにより、耐水性を付与するものとされている。

また、特開平 8-113743 号公報には、耐水性を有するインクとして、アゾ基を含む特定のアニオン染料と、アミノ酸型ポリアミンまたはポリエチレンジアミンとを含む水性インキが記載されている。

更に、特開平 1-167374 号公報、特開平 2-80470 号公報、特開平 7-292275 号公報、特公平 7-30268 号公報および特公平 7-68462 号公報には、ポリエチレンジアミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等のポリアミン類と反応する官能基を有するアゾ染料を組み合わせることでポリアミン染料を作成し、これを用いて耐水性を向上させたインキが記載されている。

しかしながら、本発明者らの知る限りでは、これら従来のインキは一定の耐水性を確保できるものであるが、一方で耐光性に劣るものであった。特に、複数のインキで形成するフルカラー画像にあっては、一色でも耐光性に劣るものが存在すると画像の色相が変わりカラー画像の品質が極端に劣化する。よって、フルカラー画像を形成するインキにあっては、より高い次元の耐光性が要求されるといえる。また、例えば、上記の特開平 8-113743 号公報に記載されているイ

ンクにあっては、特定構造の染料の利用を必須とする。そのため、染料の選択肢が狭く、所望の特性（例えば、色相、濃度）を併せ持つインクを作成することが難しいといえる。フルカラー画像を実現するインクにあっては、広範な着色剤の利用が可能なことが望ましいといえる。

### [発 明 の 概 要]

本発明者らは、上記の従来のインクの耐光性の劣化の原因について検討を行った。その結果、インクに含まれる水溶性カチオンポリマーの一級アミノ基が高い反応性を有し、アゾ染料中のアゾ結合を攻撃し、アゾ染料を分解してしまうことを発見した。更に、一級アミノ基の攻撃によってインクの保存性が損なわれることも見出した。

さらに、本発明者らは、今般、ある種の構造を有する着色剤が、高い反応性の一級アミノ基を有する水溶性カチオンポリマーと組み合わせてインクに添加されても、ポリアリルアミンの添加による高い耐水性を維持したまま、良好な耐光性を有する画像を実現するとの知見を得た。また、このある種の着色剤は、ポリアリルアミンの一級アミノ基の攻撃によっては分解されず、保存安定性にも優れるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

従って、本発明は、良好な耐水性と耐光性とをともに備えるフルカラー画像を実現できるインクセットの提供をその目的としている。

また、本発明は、変色や染料の分解のない保存安定性に優れたインクセットの提供をその目的としている。

そして、本発明によるインクセットは、ブラックインク、イエローインク、マゼンタインクおよびシアンインクを少なくとも含んでなるインクセットであって、それぞれのインクが、着色剤と、一級アミノ基を分子内に有する水溶性カチオンポリマーと、そして水とを少なくとも含んでなるものであり、かつ前記着色剤と

して、アントラキノン類、インジゴイド類、フタロシアニン類、カルボニウム類、キノンイミン類、メチン類、キノリン類、ニトロ類、ニトロソ類、ベンゾキノン類、ナフトキノン類、ナフタルイミド類、およびペリノン類からなる群から選択される類のいずれかに分類されるもののみを含んでなるものである。

### [発明の具体的説明]

#### 定義

本明細書において、低級アルキル基および低級アルコキシ基とは、炭素数1～4のアルキルおよびアルコキシを意味する。

#### インクセット

本発明によるインクセットは基本的にブラックインク、イエローインク、マゼンタインク、およびシアンインクを少なくとも含んでなる。

そして、このインクセットを構成するすべてのインクは、着色剤と、一級アミノ基を分子内に有する水溶性カチオンポリマーと、そして水とを少なくとも含んでなるものであり、かつ着色剤として、アントラキノン類、インジゴイド類、フタロシアニン類、カルボニウム類、キノンイミン類、メチン類、キノリン類、ニトロ類、ニトロソ類、ベンゾキノン類、ナフトキノン類、ナフタルイミド類、およびペリノン類からなる群から選択される類のいずれかに分類されるもののみを含んでなるものである。

本発明によるインクセットはインク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法、とりわけフルカラー画像を形成するインクジェット記録方法に極めて好ましく用いられる。

### (1) 着色剤

本発明によるインクセットを構成するインクが含む着色剤は、上記の類のいずれかに分類されるものであり、かつインク中では溶解または分散しており、記録媒体に印刷された後は記録紙上で印刷物に黒色または有彩色を与えるものである。本発明にあっては、このような性質を有する物質であれば、着色剤としての利用が可能であり、着色剤の選択の幅が極めて広い点で有利である。

上記類に分類される着色剤は、分子内にアゾ結合を有さず、分子内に一級アミノ基を有する水溶性カチオンポリマーと共にインク中に添加されても、インク保存中にインクの変色や着色剤の分解が見られない。また、上記類に分類される着色剤と、分子内に一級アミノ基を有する水溶性カチオンポリマーと共に含むインクによれば、耐水性に優れ、かつ耐光性にも優れた画像が実現できるとの大きな利点を得られる。特に、本発明によるインクセットによって形成されたフルカラー画像は、耐光性に優れたものである。

本発明の好ましい態様によれば、本発明において着色剤はアルカリ可溶性であることが好ましい。ここで、アルカリ可溶性とは、アルカリ性の媒体に溶解することを意味し、そのような着色剤としては、分子内に含まれる水溶性基が酸性または塩基性の解離性基、あるいは非解離性の側鎖、更にそれらを複数種含むものであってよい。また、本発明において着色剤は、アルカリに溶解するのであれば酸性溶液に溶解するものであってもよい。アルカリに溶解することにより、カチオン性を示す水溶性カチオンポリマーと静電的な親和性を持つことができる。

本発明において着色剤は、上記の類に分類される有色物質であれば特に限定されないが、染料または顔料と呼ばれるものから選択されるのが好ましい。これらは、重量当たりの発色濃度が高く色彩が鮮やかなため、その利用が好ましい。

染料は水に溶解する有機性有色物質であり、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、媒染染料、反応染料、可溶性建染染料、硫化染料または食品用

色素に分類されているものの利用が好ましい。また、中性の水に不溶であってもアルカリ水に可溶であれば、カラーインデックスにおいて油溶染料、分散染料、塩基性染料、顔料に分類される着色剤を用いることもできる。

本発明において好ましく用いられる着色剤の例として、イエローとしては、C. I. アシッドイエロー 1、3、7、C. I. ベイシックイエロー 28、C. I. ピグメントイエロー 23 等が挙げられる。また、マゼンタとしては、C. I. アシッドレッド 49、51、52、80、82、83、87、92、94、289、C. I. モーダントレッド 3、11、15、27、C. I. スルファーレッド 7、C. I. フードレッド 14、C. I. ピグメントレッド 81、83、89、90 等が挙げられる。また、シアンとしては、C. I. アシッドブルー 1、7、9、15、22、23、25、27、40、41、43、45、54、59、62、74、78、80、82、83、90、93、100、102、103、104、112、126、127、129、138、143、182、183、203、204、205、C. I. ダイレクトブルー 41、86、106、108、199、C. I. モーダントブルー 1、8、29、47、C. I. スルファーブルー 9、13、C. I. バットブルー 29、42、43、C. I. リアクティブブルー 1、2、3、4、5、7、14、15、17、18、19、21、25、27、29、32、37、38、41、44、46、C. I. ソルビライズバットブルー 1、5、41、C. I. フードブルー 1、2、C. I. ベイシックブルー 9、25、44、C. I. ピグメントブルー 1、17 等が挙げられる。更に、ブラックとしては、C. I. アシッドブラック 2、48、50、C. I. モーダントブラック 13 等が挙げられる。これらの着色剤は単独または複数種混合して用いることができる。

本発明において着色剤の含有量は、インク全重量に対して 0.5～20 wt % の範囲であることが好ましい。上記範囲にあることで、得られた画像は十分な光



学濃度を示し、かつインクジェット記録方法に適正な粘度への調整が容易になる。

## (2) 水溶性カチオンポリマー

本発明によるインクセットを構成するインクは、一級アミノ基を分子内に有する水溶性カチオンポリマーを含んでなる。この水溶性カチオンポリマーは、水性インク中では溶解しており、印刷された後は記録紙上に着色剤を固定して耐水性を与えるものである。この耐水性は、水溶性カチオンポリマーが記録紙のセルロース繊維に高い親和性を有し、その結果着色剤を記録紙に固定する結着剤となることで実現されるものと推定される。

本発明において用いられる水溶性カチオンポリマーは、分子内に少なくともエチレンイミン、ビニルアミン、およびアリルアミンからなる群から選択される少なくとも一つの構造を有してなるものであることが好ましい。このような構造の一級アミノ基は、着色剤と相互作用をすることができ、良好な耐水性を発現させるものと推定される。

水溶性カチオンポリマーとして、上述の構造のみを単独で有するポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、またはポリアリルアミンの単独重合体を利用することが可能である。また、一級アミンのみならず二級、三級、または四級アミノ基を併せ持つポリマーであってもよい。さらに、少なくとも上記の構造を有した共重合体、例えばアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸ヒドロキシエステル、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、アクリル酸、マレイン酸、または二酸化硫黄等を併せ持つ共重合体を用いることも可能である。

水溶性カチオンポリマーとして市販品を利用することも可能であり、その例としては、ポリエチレンイミン誘導体としてエポミンSP-003、SP-006、SP-012、SP-018、SP-103、SP-110、SP-200、P-1000（以上何れも商品名、株式会社日本触媒製）、ポリビニルアミン誘導体（三菱化学株式会社製）、ポリアリルアミン誘導体としてPAA-L、

PAA-HCl-L、PAA-10C、PAA-CH<sub>3</sub>COOH-S、PAA-D11-HCl、ポリアリルアミン塩酸塩誘導体としてダンフィックス723、ダンフィックス202、ダンフィックス303、ダンフィックスNK、ダンフィックスF、ダンフィックス707、ダンフィックス808、ダンフィックスT、ダンフィックス505RE、ダンフィックス5000、ダンフィックス7000、ダンフィックスPAA、ダンフィックスHC（以上何れも商品名、日東紡績株式会社製）等が挙げられる。

更に、本発明の好ましい態様によれば、水溶性カチオンポリマーの分子内の一級アミノ基は、その側鎖に存在し、かつ分子内に存在する側鎖の50mol%以上が一級アミノ基であるものが好ましい。このような構造の水溶性カチオンポリマーの利用によって、より高い次元の耐水性が実現できる。この理由の詳細は明らかではないが、以下のように推定される。水溶性カチオンポリマー分子内の一級アミノ基は、二級、三級、四級アミノ基等の他のカチオン性を示す側鎖と比較して、上述したアルカリ可溶性の着色剤と記録紙のセルロース繊維に対して高い親和性がある。そのため、水溶性カチオンポリマー分子内に側鎖として一級アミノ基が存在することにより、水溶性カチオンポリマーの着色剤と記録紙との結着剤としての効果が大きくなるものと考えられる。更にその含有率が側鎖の50mol%以上であると、その効果がより大きなものとなると考えられるからである。しかしながら、上記はあくまで仮定であって、本発明はこれに限定されるものではない。

水溶性カチオンポリマーの含有量は適宜決定されてよいが、インク全量に対して0.1～20wt%の範囲が好ましい。上記範囲にあることで、得られた画像は十分な光学濃度を示し、かつインクジェット記録方法に適正な粘度への調整が容易になる。

### (3) 水、その他のインク成分

本発明によるインクセットを構成するインクは、主要な溶媒として水を用いる。ここで水とは水性インクの媒体となるものであり、着色剤および水溶性カチオンポリマー、更には後記するような溶解促進剤、保湿剤、浸透促進剤等を溶解して保持するものである。この水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。また、紫外線照射または過酸化水素添加により滅菌した水を用いることが、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好ましい。

また、本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインクセットを構成するインクは、蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤および糖類から選ばれる保湿剤を更に含むことができる。保湿剤を含むことにより、インクジェット記録方式において、水分の蒸発を抑制して記録ヘッドの吐出口の目詰まりを有効に防止できる。また、水溶性有機溶剤の添加によって、ノズルからのインク滴の吐出を安定に行うことができ、さらにインク特性を変化させることなく粘度を容易に変更することができる。

本発明において、水溶性有機溶剤は溶質を溶解する能力を持つ媒体を意味し、有機性で蒸気圧が水より小さい水溶性の溶媒から選ばれる。この水溶性有機溶剤の好ましい例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトニルアセトン等のケトン類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、リン酸トリエチル等のエステル類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオジグリコール等が好ましい。また糖類は、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等が挙げられる。

上記の保湿剤はインク全量に対して5～50wt%の範囲で添加されるのが好ましい。

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインクセットを構成するインクは、水溶性のヒドロキシピリジン誘導体、水溶性のヒドロキシ環状アミン化合物、水溶性の鎖状もしくは環状アミド化合物、水溶性のイミダゾール誘導体、水溶性のアジン化合物、水溶性のアゾール化合物、水溶性のアミジン化合物、および水溶性のプリン化合物からなる群から選択される溶解促進剤を更に含んでなることができる。溶解促進剤の添加によって、インクジェット記録装置が高温・低湿度下で長時間放置される極端な状況でも吐出口先端でのインク乾燥を有効に防止することができる。更に、より乾燥が進んでインクが乾燥固化しても、吐出口後部から供給されるインクで先端部分を再溶解できるため、短時間で正常な印字を再び行うことができるとの利点が得られる。なおここで、吐出口先端において乾燥固化したインクを再溶解させることができる一方で、印刷後の画像に耐水性を与えることができる理由は明らかではないが、以下のように推定される。吐出口先端で乾燥が進んだ場合は、水等の揮発成分が蒸発した着色剤、水溶性カチオンポリマー、水溶性の溶解促進剤の混合物であり、この混合物の蒸発固化物は新たなインクに再溶解し得るものである。これに対して記録紙上では、着色剤と水溶性カチオンポリマーとはセルロース繊維に吸着して比較的表面にあるのに対し、水溶性の溶解促進剤は水媒体と共に記録紙中に浸透して、着色剤や水溶性カチオンポリマーとは局所的には共存していない。そのため、印刷画像が水に触れても、この画像は再溶解することなく、耐水性が発現すると考えられる。

上記の水溶性のヒドロキシピリジン誘導体は、ピリジン環に水酸基が直接、あるいはメチレン鎖を介して結合した水溶性化合物であり、その例としては、2-ピリジノール、3-ピリジノール、4-ピリジノール、3-メチル-2-ピリジノール、4-メチル-2-ピリジノール、6-メチル-2-ピリジノール、2-

ピリジンメタノール、3-ピリジンメタノール、4-ピリジンメタノール、2-ピリジンエタノール、3-ピリジンエタノール、4-ピリジンエタノール、2-ピリジンプロパノール、3-ピリジンプロパノール、4-ピリジンプロパノール、 $\alpha$ -メチル-2-ピリジンメタノール、2, 3-ピリジンジオール等が挙げられる。

また、上記の水溶性のヒドロキシ環状アミン化合物は、環状アミンに水酸基が直接、あるいはメチレン鎖を介して結合した水溶性化合物であり、その例としては、4-ヒドロキシピペリジン、3-ヒドロキシピペリジン、2-ヒドロキシピペリジン、N-メチル-3-ヒドロキシピペリジン、N-エチル-3-ヒドロキシピペリジン、N-メチル-3-ヒドロキシメチルピペリジン、N-メチル-2-ヒドロキシメチルピペリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、4-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、N-(2-ヒドロキプロピル)モルホリン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロール、ピロリノール、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、N-メチル-2-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンイミン、3-オキシピラゾール、5-オキシピラゾール等が挙げられる。

また、上記の水溶性の鎖状もしくは環状アミド化合物の例としては、ラクタアミド、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、カルバミン酸プロピル、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、N-メチルプロピオンアミド、ニコチンアミド、6-アミノニコチンアミド、N, N-ジエチルニコチンアミド、N-エチルニコチンアミド、N-メチルピロリドン、5-メチル-2-ピロリドン、5-

## 12

ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、ヘプトラクタム、ピログルタミン酸、N-メチル- $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタム等が挙げられる。

また、上記の水溶性のイミダゾール誘導体は、イミダゾール環に水酸基やカルボキシル基やアルキル基等が結合した水溶性化合物であり、その例としては、イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ヒドロキシイミダゾール、4-ヒドロキシイミダゾール、5-ヒドロキシイミダゾール、ピリミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、ヒスタミン、ヒスチジン、イミダゾール酢酸、4-メチルイミダゾール、4-イミダゾールアクリル酸、4, 5-イミダゾールジカルボン酸、ピロカルピン等が挙げられる。

また、上記の水溶性のアジン化合物は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子のいずれかを二つ以上含みかつそのうちの一つ以上は窒素原子である複素六員環を有する化合物の総称であり、その例としては、ピラジン、ピラジンアミド、ヘキサヒドロピラジン、3-エチル-2, 6-ジメチルピラジン、ピラジン-2, 3-ジカルボン酸、ピラジンカルボニトリル、2, 3-ピラジンジカルボニトリル、2, 3-ピラジンカルボキシアミド、2, 3-ピラジン無水二カルボン酸、ピラジンエタンチオール、トリアジン、シアヌル酸、シアヌル酸メチル、メラミン、トリチオシアヌル酸、ピリダジン、4-ピリダジンカルボン酸、シトシン、シトシン-5-カルボン酸等が挙げられる。

また、上記の水溶性のアゾール化合物は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子のいずれかを二つ以上含みかつそのうちの一つ以上は窒素原子である複素五員環を有する化合物の総称であり、その例としては、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール-4, 5-ジカルボン酸、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリア

ゾールー5-カルボン酸、1H-ベンゾトリアゾールー1-メタノール、ピラゾール、テトラゾール、オキサゾール、N1-(4,5-ジメチル-2-オキサゾリル)スルファニルアミド、チアゾール、2-アミノチアゾール、2-チアゾールカルボキシアルデヒド、5-チアゾールメタノール、1,2,3-チアジアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾイミダゾールー2-カルバミン酸、(2-ベンゾイミダゾリル)アセトニトリル、5-ベンゾイミダゾールカルボン酸、2-ベンゾイミダゾールエタノール、2-ベンゾイミダゾールプロピオン酸、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が挙げられる。

また、上記の水溶性のアミジン誘導体とは、カルボン酸のカルボニル基の=Oの部分が=NHで、-OHの部分が-NH<sub>2</sub>でそれぞれ置換された構造を持つ化合物の総称であり、その例としては、グアニジン、1-メチル-3-ニトロ-1-ニトロソグアニジン、1-アミル-3-ニトロ-1-ニトロソグアニジン、ニトログアニジン、スルファグアニジン、グアニジノ酢酸、グアニチジン、アミノグアニジン、カナバニン、アルギニノコハク酸、アルギニン、ビグアニド等が挙げられる。

さらに、上記の水溶性のプリン誘導体とは、ピリミジン環とイミダゾール環が縮合した二環性複素環を骨格に持つ化合物の総称であり、その例としては、プリン、プリンリボシド、2-アミノ-6-メルカプトプリン、6-(メチルチオ)プリンリボシド、6-ベンジルアミノプリン、キサントシン、グアニン、2-デオキシグアノシン、グアノシン、O-メチルグアニン、メチルグアニン、カフェイン、キサンチン、テオフィリン、テオブロミン、アデニン、アデノシン、2-デオキシアデノシン、N-ベンジル-9-(2-テトラヒドロピラニル)アデニン、アデノシン三リン酸等が挙げられる。これら溶解促進剤は単独または複数混合して用いることができる。

また、本発明によるインクセットを構成するインクは、酸を更に含んでなるこ

とができる。酸は特に限定されないが、インクのpHを適切な範囲に調整することのできる解離定数および水溶性を有している酸が好ましく、無機酸（例えば、塩酸、臭化水素酸、硝酸、硫酸、リン酸等）、有機酸（例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*i*s o-酪酸、*n*-吉草酸、*i*s o-吉草酸、カプロン酸、グリコール酸、乳酸、サクチニル酸、グルタニル酸、アジピン酸またはタルタリック酸等のカルボン酸類、あるいはこれらの置換体またはこれらに対応するスルホン酸類等）を用いることができる。これらの酸は、インクに直接添加、あるいは水溶性カチオンポリマーと酸とからなる塩としてインクに添加するいずれも方法であってもよい。また、前記の酸を単独または複数種混合して用いることも可能である。

また、本発明によるインクセットを構成するインクは、塩基を更に含んでなることができる。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化ラジウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、アンモニア等の無機塩基、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*t e r t*-ブチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、イソプロピルアミン、*s e c*-ブチルアミン、ペンチルアミン等のモノー、ジーあるいはトリー低級アルキルアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級ヒドロキシアルコキシアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級アルコキシアミン類、2-アミノエタノール、2-（ジメチルアミノ）エタノール、2-（ジエチルアミノ）エタノール、ジエタノールアミン、*N*-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、またはトリイソプロパノールアミン等のモノー、ジーあるいはトリー低級ヒドロキシアルキルアミン類、イミノビスプロピルアミン、3-ジ



エチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロパンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等の有機アミンを挙げることができる。これら塩基は、水溶性カチオンポリマーと着色剤とをインク組成物中に安定的に溶解させ、それを保持する作用を示す。例えば、水溶性カチオンポリマーとして酸付加塩物を用いた場合、アルカリ可溶性の着色剤が溶解しない場合があるが、これら塩基を加えることで安定的に溶解させることができる。

また、本発明によるインクセットを構成するインクは、低級アルコール類、セロソルブ類、カルビトール類、およびノニオン性界面活性剤からなる群から選択される浸透促進剤を更に含んでなることができる。浸透促進剤は、インクの表面張力を低下させ記録紙へのインクの浸透を促進し、インク乾燥時間を短縮させる効果を有する。これらの具体例として、低級アルコール類としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール等が挙げられ、セロソルブ類としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられ、カルビトール類としてはジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルグリコールエーテル等が挙げられ、そしてノニオン性界面活性剤としてはサーフィノール61、82、104、440、465、485（以上いずれも商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）、ニッサンノニオンK-211、K-220、P-213、E-215、E-220、S-215、S-220、HS-220、NS-212、NS-220（以上いずれも商品名、日本油脂株式会社製）等が挙げられる。

また本発明によるインクセットを構成するインクは、必要に応じて更にインクジェット記録用水性インクに一般的に用いられている助剤を添加することもできる。

助剤の例としては、ヒドロトロピー剤、pH調整剤、防カビ剤、キレート剤、防腐剤、防錆剤等が挙げられる。インクを帯電するインクジェット記録方式に使用する場合は、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の無機塩類から選ばれる比抵抗調製剤を添加する。ヒドロトロピー剤としては、尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素、グアニジン酸塩、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム等が挙げられる。また、pH調整剤としては、上記の塩基性物質を兼ねて用いることができる。

### [実 施 例]

#### 水溶性カチオンポリマーの調製

##### 合成例1：ポリビニルアミンの合成

攪拌器、冷却管、窒素ガス導入管、試薬導入口を備えた1,000mlの4つ口フラスコに、N-ビニルホルムアミド21.3gと超純水300gを入れ攪拌溶解した。窒素ガスを導入しつつ50℃に昇温した後、2,2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩10wt%水溶液を100g入れ、窒素ガス気流下で攪拌しつつ50℃にて8時間保持した後、精製・乾燥して、ポリ(N-ビニルホルムアミド)を得た。

得られたポリ(N-ビニルホルムアミド)全量と超純水400mlを攪拌器、冷却管、窒素ガス導入管、試薬導入口を備えた2,000mlの4つ口フラスコに入れ、攪拌溶解した。ここへ1規定塩酸水溶液を400ml徐々に滴下しながら加え、1時間攪拌混合した。そしてフラスコを100℃に昇温しこれを保持しつつ、10時間攪拌混合した。反応後、冷却して精製・乾燥して、ポリビニルアミン塩酸塩を得た。

ポリビニルアミン塩酸塩を超純水に溶解して10wt%水溶液を調製して、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂IRA900(商品

## 17

名、オルガノ製)を用いて塩酸を除去し、乾燥させてフリータイプのポリビニルアミンを調製した。ポリエチレングリコールを標準にしたゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量は、約2,000であった。

合成例2

2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩10wt%水溶液を40gに代えた以外は合成例1と同様の方法によってポリビニルアミンを調製した。得られたポリビニルアミンのポリエチレングリコールを標準にしたゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量は、約5,000であった。

インクセットの調製実施例1:インクセット1

下記のブラックインク1、イエローインク1、マゼンタインク1、およびシアニンインク1からなるインクセット1を得た。

## (1) ブラックインク1

超純水50gに、着色剤としてアントラキノン類のスミノールファストグレイ3G(商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. アシッドブラック48)5gを溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に水溶性カチオンポリマーとして合成例1で合成した分子量約2,000のポリビニルアミンを3g加え、さらに超純水を総量が100gになるまで添加し、攪拌した。続いて孔径約5 $\mu$ mの金属メッシュフィルターにて濾過して、ブラックインク1を調製した。

## (2) イエローインク1

超純水50gに、着色剤としてナフタルイミド類のソーラーピュアイエロー8G(商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. アシッドイエロー7)2.5gを溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に水溶性カチオンポリマーとしてポリアリルアミンであるPAA-10C(商品名、日東紡績株式会社

製)を固形分換算で1.5wt%と超純水を総量が100gになるまで添加・攪拌した。続いて孔径約5 $\mu$ mの金属メッシュフィルターにて濾過して、イエローインク1を調製した。

### (3) マゼンタインク1

超純水50gに、着色剤としてアントラキノン類のダイアシッドアリザリニルビノールF3G200% (商品名、三菱化学株式会社製、C. I. アシッドレッド82) 2gを溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に水溶性カチオンポリマーとしてポリエチレンイミンであるSP-012 (商品名、株式会社日本触媒製) 4gを加え、超純水を総量が100gになるまで添加し、攪拌した。続いて孔径約5 $\mu$ mの金属メッシュフィルターにて濾過して、マゼンタインク1を調製した。

### (4) シアンインク

超純水50gに、着色剤としてフタロシアニン類のカヤラスターコイズブルーGL (商品名、日本化薬株式会社、C. I. ダイレクトブルー86) 4gを溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に水溶性カチオンポリマーとしてポリアリルアミン塩酸塩誘導体であるダンフィックス505RE (商品名、日東紡績株式会社製)を固形分換算で0.2wt%加え、超純水を総量が100gになるまで添加し、攪拌した。続いて孔径約5 $\mu$ mの金属メッシュフィルターにて濾過して、シアンインク1を調製した。

## 実施例2：インクセット2

下記のブラックインク2、イエローインク2、マゼンタインク2、およびシアンインク2からなるインクセット2を得た。

### (1) ブラックインク2

超純水50gに、着色剤としてキノンイミン類のニグロシンNB (商品名、住

友化学工業株式会社製、C. I. アシッドブラック 2) 3 g を溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に水溶性カチオンポリマーとして合成例 1 で合成した分子量約 2, 000 のポリビニルアミンを 3 g 加え、超純水を総量が 100 g になるまで添加し、攪拌した。続いて孔径約 5  $\mu$ m の金属メッシュフィルターにて濾過してブラックインク 2 を調製した。

#### (2) イエローインク 2

超純水 50 g に、着色剤としてメチン類のアストラゾンゴールドンイエロー GL (商品名、バイエル社製、C. I. ベーシックイエロー 28) 3.5 g を溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に水溶性カチオンポリマーとして合成例 1 で合成した分子量約 2, 000 のポリビニルアミンを 1.5 g 加え、超純水を総量が 100 g になるまで添加し、攪拌した。続いて孔径約 5  $\mu$ m の金属メッシュフィルターにて濾過して、イエローインク 2 を調製した。

#### (3) シアンインク 2

超純水 50 g に、着色剤としてアントラキノン類のスミフィックスブリリアントブルー R (商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. リアクティブブルー 19) 2 g を溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に水溶性カチオンポリマーとしてポリアリルアミンである P A A - L (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 2.5 w t % になるように添加して、さらに超純水を総量が 100 g になるまで添加し、攪拌した。続いて孔径約 5  $\mu$ m の金属メッシュフィルターにて濾過して、シアンインク 2 を調製した。

#### (4) マゼンタインク 2

超純水 50 g に、着色剤としてカルボニウム類のピンク 6 G (商品名、野間化学工業株式会社製、C. I. ピグメントレッド 81) 2.5 g を添加し、ここへ水溶性カチオンポリマーとしてポリアリルアミン塩酸塩であるダンフィックス 723 (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 2.5 w t % になるよう

に添加した後、水酸化ナトリウム 1.2 g を追加して、更に超純水を総量が 100 g になるまで添加し、攪拌した。続いて孔径約 5  $\mu$ m の金属メッシュフィルターにて濾過して、マゼンタインク 2 を調製した。

### 実施例 3 : インクセット 3

下記のブラックインク 3、イエローインク 3、マゼンタインク 3、およびシアニンインク 3 からなるインクセット 3 を得た。

#### (1) ブラックインク 3

超純水 50 g に、着色剤としてアントラキノン類のスミノールファストグレイ 3 G (商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. アシッドブラック 48) 5 g を溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に水溶性カチオンポリマーとしてポリアリルアミン塩酸塩誘導体である PAA-D41-HC1 (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 0.2 wt % になるように添加し、更に水酸化ナトリウム 0.5 g を追加した。そこへ超純水を総量が 100 g になるまで添加し、攪拌した。続いて孔径約 5  $\mu$ m の金属メッシュフィルターにて濾過して、ブラックインク 3 を調製した。

#### (2) イエローインク 3

超純水 50 g に、着色剤としてニトロ類のダイワナフトールイエロー S (商品名、大和染料製造株式会社製、C. I. アシッドイエロー 1) 3 g を溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に水溶性カチオンポリマーとしてポリエチレンイミンであるエポミン SP-003 (商品名、株式会社日本触媒製) を 5 g を添加し、超純水を総量が 100 g になるまで添加し、攪拌した。続いて孔径約 5  $\mu$ m の金属メッシュフィルターにて濾過して、イエローインク 3 を調製した。

## 21

## (3) シアンインク 3

超純水 50 g に、着色剤としてアントラキノン類のカヤノールブルー AGG (商品名、日本化薬株式会社製、C. I. アシッドブルー 40) 2.5 g を溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に水溶性カチオンポリマーとしてポリアリルアミン塩酸塩であるダンフィックス 723 (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 2 wt % になるように添加して、更に水酸化カリウム 0.7 g を追加した。そこへ超純水を総量が 100 g になるまで添加し、攪拌した。続いて孔径約 5  $\mu$ m の金属メッシュフィルターにて濾過して、シアンインク 3 を調製した。

## (4) マゼンタインク 3

超純水 50 g に、着色剤としてカルボニウム類のアイゼンアシッドローダミン FB (商品名、日本化薬株式会社製、C. I. アシッドレッド 52) 2.5 g を溶解して、染料溶液を調製した。攪拌している染料溶液に水溶性カチオンポリマーとしてポリアリルアミンである PAA-L (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 2 wt % になるように添加して、更に酸として 1 N 塩酸 0.1 g を追加した。そこへ超純水を総量が 100 g になるまで添加し、攪拌した。続いて孔径約 5  $\mu$ m の金属メッシュフィルターにて濾過して、マゼンタインク 3 を調製した。

実施例 4 : インクセット 4

下記のブラックインク 4、イエローインク 4、マゼンタインク 4、およびシアンインク 4 からなるインクセット 4 を得た。

## (1) ブラックインク 4

保湿剤としてマルチトール 10 g を加えた以外は実施例 3 のブラックインク 3 と同様にしてブラックインク 4 を調製した。

## 22

## (2) イエローインク 4

保湿剤としてグリセリン 10 g を加えた以外は実施例 1 のイエローインク 1 と同様にしてイエローインク 4 を調製した。

## (3) マゼンタインク 4

保湿剤としてチオジグリコール 10 g を加えた以外は実施例 1 のマゼンタインク 1 と同様にしてマゼンタインク 4 を調製した。

## (4) シアンインク 4

保湿剤としてアセトニルアセトン 10 g を加えた以外は実施例 2 のシアンインク 2 と同様にしてシアンインク 4 を調製した。

実施例 5 : インクセット 5

下記のブラックインク 5、イエローインク 5、マゼンタインク 5、およびシアンインク 5 からなるインクセットを得た。

## (1) ブラックインク 5

溶解促進剤としてヒドロキシピリジン誘導体である 2-ピリジノールを 10 g 添加した以外は実施例 1 のブラックインク 1 と同様にしてブラックインク 5 を調製した。

## (2) イエローインク 5

溶解促進剤としてヒドロキシ環状アミン化合物である N-メチル-3-ヒドロキシピペリジンを 15 g 添加した以外は実施例 1 のイエローインク 1 と同様にしてイエローインク 5 を調製した。

## (3) マゼンタインク 5

溶解促進剤として環状アミド化合物である  $\epsilon$ -カプロラクタムを 5 g 添加した以外は実施例 1 のマゼンタインク 1 と同様にしてマゼンタインク 5 を調製した。



## 23

## (4) シアンインク 5

溶解促進剤としてイミダゾール誘導体であるイミダゾールを 15 g 添加した以外は実施例 1 のシアンインク 1 と同様にしてシアンインク 5 を調製した。

実施例 6 : インクセット 6

下記のブラックインク 6、イエローインク 6、マゼンタインク 6、およびシアンインク 6 からなるインクセット 6 を得た。

## (1) ブラックインク 6

スミノールファストグレイ 3 G を 0.5 g に、合成例 1 で合成した分子量約 2,000 のポリビニルアミンを 0.3 g に変更した以外は、実施例 1 のブラックインク 1 と同様にして、ブラックインク 6 を調製した。

## (2) イエローインク 6

ソーラーピュアイエロー 8 G を 10 g に、水溶性カチオンポリマーをポリアリルアミンである PAA-10C (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 5 wt % に変更し、さらにポリアリルアミン塩酸塩であるダンフィックス 723 (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 2.5 wt % 添加した以外は実施例 1 のイエローインク 1 と同様にしてイエローインク 6 を調製した。

## (3) マゼンタインク 6

イミダゾールを 20 g 添加し、ダイアシッドアリザリニルビノール F 3 G 20 0 % を 20 g に、水溶性カチオンポリマーをポリアリルアミン塩酸塩誘導体であるダンフィックス 505 RE (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 0.5 wt % に変更した以外は実施例 1 のマゼンタインク 1 と同様にしてマゼンタインク 6 を調製した。

## (4) シアンインク 6

カヤラスターコイズブルー GL を 0.5 g に、水溶性カチオンポリマーをポリエ

チレンイミンであるSP-012（商品名、株式会社日本触媒製）1gに変更した以外は実施例1のシアンインク1と同様にしてシアンインク6を調製した。

#### 実施例7：インクセット7

下記のブラックインク7、イエローインク7、マゼンタインク7、およびシアンインク7からなるインクセット7を得た。

##### (1) ブラックインク7

スミノールファストグレイ3Gを0.5gに、水溶性カチオンポリマーとしてポリアリルアミンであるPAA-10C（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で0.5wt%に変更し、更に2-（ジメチルアミノ）エタノール2gを加えた以外は実施例1のブラックインク1と同様にしてブラックインク7を調製した。

##### (2) イエローインク7

ソーラーピュアイエロー8Gを15gに、水溶性カチオンポリマーとしてポリアリルアミン塩酸塩のダンフィックス723（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で10wt%に変更し、更に水酸化カリウムを5g添加した以外は実施例1のイエローインク1と同様にしてイエローインク7を調製した。

##### (3) マゼンタインク7

初期に仕込む超純水を30gに変更し、溶解促進剤としてイミダゾール誘導体であるイミダゾールを30g添加し、さらにダイアシッドアリザリルビノールF3G200%を10gに、水溶性カチオンポリマーとしてポリエチレンイミンであるエポミンSP-003（商品名、株式会社日本触媒製）20gに変更した以外は実施例1のマゼンタインク1と同様にしてマゼンタインク7を調製した。

##### (4) シアンインク7

カヤラスターコイズブルーGL（商品名、日本化薬株式会社、C. I. ダイレ

クトブルー 86) を 2 g、水溶性カチオンポリマーとしてポリアリルアミン塩酸塩誘導体であるダンフィックス 505RE (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 0.1 wt % となるように添加した以外は実施例 1 のシアンインク 1 と同様にしてシアンインク 7 を調製した。

#### 実施例 8 : インクセット 8

下記のブラックインク 8、イエローインク 8、マゼンタインク 8、およびシアンインク 8 からなるインクセット 8 を得た。

##### (1) ブラックインク 8

スミノールファストグレイ 3G を 4 g に、水溶性カチオンポリマーとしてポリアリルアミン塩酸塩であるダンフィックス 723 (商品名、日東紡績株式会社製) を固形分換算で 2.5 wt % に変更し、更に水酸化カリウム 1 g、2- (ジメチルアミノ) エタノール 5 g、浸透促進剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテル 10 g を添加した以外は実施例 1 のブラックインク 1 と同様にしてブラックインク 8 を調製した。

##### (2) イエローインク 8

2- (ジメチルアミノ) エタノール 4 g および浸透促進剤としてノニオン性界面活性剤のサーフィノール 465 (商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製) 0.8 g を加えた以外は実施例 1 のイエローインク 1 と同様にしてイエローインク 8 を調製した。

##### (3) マゼンタインク 8

初期に仕込む超純水を 30 g とし、水溶性カチオンポリマーをポリエチレンジアミン誘導体であるエポミン SP-006 (商品名、株式会社日本触媒製) 3 g に変更し、さらに保湿剤としてグリセリン 10 g、浸透促進剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテル 10 g とノニオン性界面活性剤のサーフィノール

465（商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）0.8gを加えた以外は実施例1のマゼンタインク1と同様にしてマゼンタインク8を調製した。

（4）シアンインク8

初期に仕込む超純水を30gとして、水溶性カチオンポリマーをポリアリルアミンであるPAA-10C（商品名、日東紡績株式会社製）を固形分換算で2wt%に変更し、更に溶解促進剤としてイミダゾール20g、保湿剤としてジエチレングリコール10g、浸透促進剤としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル10gとノニオン性界面活性剤のサーフィノール465（商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）0.8gを加えた以外は実施例1のシアンインク1と同様にしてシアンインク8を調製した。

比較例1：インクセット9

下記のブラックインク9、イエローインク9、マゼンタインク9、およびシアンインク9からなるインクセット9を得た。

（1）ブラックインク9

着色剤を、アゾ染料であるダイレクトファストブラックB（商品名、住友化学工業株式会社製、C. 1. ダイレクトブラック22）に変更した以外は実施例1のマゼンタインク1と同様にしてブラックインク9を調製した。

（2）イエローインク9

着色剤を、アゾ染料であるアイゼンオパールイエロー3GH（商品名、保土谷化学工業株式会社製、C. 1. アシッドイエロー98）に変更した以外は実施例1のマゼンタインク1と同様にしてイエローインク9を調製した。

（3）マゼンタインク9

着色剤を、アゾ染料であるサンクロミンレッドGコンク（商品名、住友化学工業株式会社製、C. 1. モーダントレッド17）に変更した以外は実施例1のマ

## 27

ゼンタインク 1 と同様にしてマゼンタインク 9 を調製した。

(4) シアンインク 9

着色剤を、アゾ染料であるカヤノルミリングシアニン 5 R (商品名、日本化薬株式会社製、C. I. アシッドブルー 113) に変更した以外は実施例 1 のマゼンタインク 1 と同様にしてシアンインク 9 を調製した。

比較例 2 : インクセット 10

比較例 1 で調製したマゼンタインク 9 と、実施例 1 で調製したブラックインク 1、イエローインク 1、およびシアンインク 1 よりなるインクセット 10 を得た。

比較例 3 : インクセット 11

水溶性カチオンポリマーを超純水に変更した以外は実施例 1 のブラックインク 1、イエローインク 1、マゼンタインク 1、およびシアンインク 1 と同様にして、それぞれブラックインク 11、イエローインク 11、マゼンタインク 11、およびシアンインク 11 を調製した。

インクの評価試験

(1) 耐水性試験

インクジェット記録方式のプリンターとして MJ-5000C (商品名、セイコーエプソン株式会社製) に、実施例および比較例で調製したインクセットを充填し、中性普通紙としてゼロックス-P (商品名、富士ゼロックス株式会社製)、酸性普通紙として EPP (商品名、セイコーエプソン株式会社製)、再生紙としてゼロックス-R (商品名、富士ゼロックス株式会社製) にフルカラー画像の印刷を行った。1 時間放置してから、JIS L0853 水滴下試験にて耐水性を評価した。すなわち、印刷面に 1 滴水を滴下して乾燥するまで放置し、印刷面の退

色量によって判定した。評価基準は以下の通りとした。

評価A：いずれの記録紙においても退色が認められなかった。

評価B：いずれかの記録紙において退色があったが、その量が15%未満であった。

評価C：いずれかの記録紙において退色があったが、その量が15%以上50%以下であった。

評価D：退色量が50%を超える記録紙があった。

## (2) 耐光性試験

上記(1)耐水性試験と同様の印刷物を、キセノンウェザオメーターCi35W(商品名、アトラス・エレクトリック・デバイス社製)で一日露光した。この露光の前後の印刷物のO.D.値を、カラーコントロールシステムSPM50(商品名、グレッタ社製)で測定した。その結果を次の基準で評価した。

評価A：いずれかの記録紙において退色があったが、その量がOD値で5%未満であった。

評価B：いずれかの記録紙において退色があったが、その量がOD値で5%以上20%以下であった。

評価C：退色量がOD値で20%を超える記録紙があった。

## (3) インクの保存安定性試験

実施例および比較例で調製したインクセットのインクをガラス製のサンプルビンに入れてこれを60℃で1週間、その後-30℃で1週間放置した。試験の前後のインクの $\lambda_{\max}$ 値を、瞬間マルチ測光システムMCPD-1000(商品名、大塚電子株式会社製)で測定した。その結果を次の基準で評価した。

評価A： $\lambda_{\max}$ 値の変化は認められなかった。

評価B： $\lambda_{\max}$ 値の変化があったが、その量が $\pm 1\text{ nm}$ 未満であった。

評価C： $\lambda_{\max}$ 値の変化があったが、その量が $\pm 1\text{ nm}$ 以上 $\pm 10\text{ nm}$ 以下で

あった。

評価D：±10nmを超える $\lambda_{\max}$ 値の変化があったインクがあった。

以上の評価結果は下記の表に示されるとおりであった。なお、保存安定性については、評価の最高値と最低値を示した。

実施例	耐水性	耐光性	保存安定性
1	A	A	A－C
2	B	B	A－B
3	A	B	A－B
4	A	A	A－B
5	A	A	A－B
6	A	B	A－B
7	B	B	A－B
8	A	A	A－B
比較例			
1	A	C	D
2	A	C	A－D
3	D	A	A

#### (4) 印字安定性試験

インクセット5をインクジェット記録プリンターMJ－5000Cに充填し、印字ヘッドをホームポジションからはずした状態で高温・低湿度環境下（40℃／25％RH）で2週間放置した。その後、正常に印刷が行えるまでクリーニング操作を行った。その結果、いずれのインクにおいても5回以内で正常に復帰した。

### (5) 速乾性試験

インクセット8をインクジェット記録プリンターMJ-5000Cに充填し、中性普通紙ゼロックスP（商品名、富士ゼロックス株式会社製）、酸性普通紙EPP（商品名、セイコーエプソン株式会社製）、および再生紙ゼロックスR（商品名、富士ゼロックス株式会社製）にベタ印刷を行なった。紙上で液体の光沢が消失するまでの時間を乾燥時間として測定した。その結果、いずれのインクについても乾燥時間は2秒未満であった。



## 請 求 の 範 囲

1. ブラックインク、イエローインク、マゼンタインクおよびシアンインクを少なくとも含んでなるインクセットであって、

それぞれのインクが、着色剤と、一級アミノ基を分子内に有する水溶性カチオンポリマーと、そして水とを少なくとも含んでなるものであり、かつ前記着色剤として、アントラキノン類、インジゴイド類、フタロシアニン類、カルボニウム類、キノンイミン類、メチン類、キノリン類、ニトロ類、ニトロソ類、ベンゾキノロン類、ナフトキノロン類、ナフタルイミド類、およびペリノン類からなる群から選択される類のいずれかに分類されるもののみを含んでなる、インクセット。

2. 前記着色剤がアルカリ可溶性であり、染料または顔料に分類されるものである、請求項1に記載のインクセット。

3. 前記水溶性カチオンポリマーが、側鎖を有し、その側鎖の50mol%以上が一級アミノ基であるものである、請求項1または2のいずれか一項に記載のインクセット。

4. 前記水溶性カチオンポリマーが、分子内にエチレンイミン、ビニルアミン、およびアリルアミンからなる群から選択される少なくとも一つの構造を有してなるものである、請求項1～3のいずれか一項に記載のインクセット。

5. 前記インクが、蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤および／または糖類から選ばれる保湿剤を更に含んでなるものである、請求項1～4のいずれか一項に記載のインクセット。

6. 前記インクが、水溶性のヒドロキシピリジン誘導体、水溶性のヒドロキシ環状アミン化合物、水溶性の鎖状または環状アミド化合物、水溶性のイミダゾール誘導体、水溶性のアジン化合物、水溶性のアゾール化合物、水溶性のアミジン化合物および水溶性のプリン化合物からなる群から選択される溶解促進剤を更

に含んでなるものである、請求項1～5のいずれか一項に記載のインクセット。

7. 前記インクが、酸を更に含んでなるものである、請求項1～6のいずれか一項に記載のインクセット。

8. 前記インクが、塩基を更に含んでなるものである、請求項1～7のいずれか一項に記載のインクセット。

9. 前記インクが、前記着色剤をインク全量に対して0.5～20wt%の範囲で含んでなるものである、請求項1～8のいずれか一項に記載のインクセット。

10. 前記インクが、前記水溶性カチオンポリマーをインク全量に対して0.1～20wt%の範囲で含んでなるものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のインクセット。

11. 前記インクが、低級アルコール類、セロソルブ類、カルビトール類、およびノニオン性界面活性剤からなる群から選択される浸透促進剤を更に含んでなるものである、請求項1～10のいずれか一項に記載のインクセット。

12. インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1～11のいずれか一項に記載のインクセットのインク組成物を用い、かつフルカラーの画像を形成する、方法。

13. インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～11のいずれか一項に記載のインクセットのインク組成物を用い、かつフルカラーの画像を形成する、インクジェット記録方法。

14. 請求項12または13に記載の記録方法によって記録が行われた、記録物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01738

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C09D11/02, B41M2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C09D11/00-11/20, B41M2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	JP, 9-109548, A (Canon Inc.), April 28, 1997 (28. 04. 97), Claims ; page 3, right column, lines 11 to 17 ; page 5, right column, lines 5 to 16, 30, 47, 48 (Family: none)	1-14
T	JP, 9-109547, A (Canon Inc.), April 28, 1997 (28. 04. 97), Claims ; page 3, right column, lines 7 to 10 ; page 5, left column, lines 1 to 13 (Family: none)	1-14
A	JP, 8-81611, A (Canon Inc.), March 26, 1996 (26. 03. 96), Claims & US, 5624484, A & EP, 69755, A3	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
July 14, 1998 (14. 07. 98)Date of mailing of the international search report  
July 21, 1998 (21. 07. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/01738

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>o</sup> C09D11/02, B41M2/01

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>o</sup> C09D11/00-11/20, B41M2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1997年  
日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
T	J P, 9-109548, A (キャノン株式会社), 28. 4月. 1997 (28. 04. 97), 特許請求の範囲, 第3頁右欄第11-17行、第5頁右欄第5-16行、第30行、 第47-48行 (ファミリーなし)	1-14
T	J P, 9-109547, A (キャノン株式会社), 28. 4月. 1997 (28. 04. 97), 特許請求の範囲, 第3頁右欄第7-10行、第5頁左欄第1-13行 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 07. 98

国際調査報告の発送日

21.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

林 美穂

4 J

9166

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

様式 PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-81611, A (キャノン株式会社), 26. 3月. 1996 (26. 03. 96); 特許請求の範囲 & US, 5624484, A&EP, 69755, A3	1-14